

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 37 36 090 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 37 36 090.6
㉑ Anmeldetag: 24. 10. 87
㉒ Offenlegungstag: 3. 5. 89

㉓ Int. Cl. 4:
C 08 L 21/00

C 08 K 3/06
C 08 K 3/22
C 08 J 3/24
// C 08 L 7/00, 9/00,
11/00, 31/04

DE 37 36 090 A 1

㉔ Anmelder:
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

㉕ Erfinder:
Obrecht, Werner, Dipl.-Chem. Dr., 4130 Moers, DE;
Szentivanyi, Zsolt, Dr., 5090 Leverkusen, DE

㉖ Vulkanisierbare Kautschukmassen

Metallperoxid-enthaltende Kautschukmassen ergeben
Vulkanisate mit verbesserten Eigenschaften.

DE 37 36 090 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung vulkanisierbarer Massen auf Kautschukbasis unter Verwendung bestimmter Peroxide und nach diesem Verfahren erhältliche Produkte sowie deren Verwendung zur Herstellung von Vulkanisaten.

Als Vulkanisationsbeschleuniger werden bekanntlich Substanzen bezeichnet, die die Vulkanisationszeit verkürzen oder eine Vulkanisation bei niedrigerer Temperatur ermöglichen; vgl. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 3. Aufl., Urban & Schwarzenberg, München — Berlin 1957, S. 383 ff. Zur Entfaltung der vollen Wirksamkeit der Vulkanisationsbeschleuniger werden organische oder vorzugsweise anorganische Aktivatoren mitverwendet. Die bedeutendsten anorganischen Aktivatoren sind die Metalloxide, insbesondere Zinkoxid. In einzelnen Fällen wird auch Magnesiumoxid oder Calciumhydroxid verwendet.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß — gegebenenfalls unter teilweisem oder vollständigem Verzicht auf die obengenannten Aktivatoren — durch Zusatz bestimmter Peroxide Kautschukmassen zugänglich werden, die bei der Vulkanisation mit Schwefel und/oder Schwefelspendern zu Produkten mit verbessertem Druckverformungsrest (Compression Set), höherer Dichtungsbeständigkeit und geringerer Wärmebildung im Dauerschwingversuch (Flexometer) führen.

Aus der US-PS 34 03 136 ist die Verwendung von Zinkperoxid als Aktivator für als Vulkanisationsmittel eingesetzten Schwefel bekannt; das Schwefel/Peroxid-System wird jedoch ausschließlich für Kautschuke mit 1—40% Carboxylgruppen empfohlen. Daher war ein Vorteil dieses System bei Carboxylgruppen-freien Kautschuken nicht zu erwarten.

Gegenstand der Erfindung ist also ein Verfahren zur Herstellung vulkanisierbarer Kautschukmassen durch Mischen von Kautschuk und Zusätzen, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Kautschuk neben Schwefel und/oder Schwefelspender 0,1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 5, Gew.-%, bezogen auf Kautschuk, Peroxid mindestens eines Metalls aus den Gruppen Ia, Ib, IIa, IIb des Periodensystems der Elemente zumischt.

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind nach diesem Verfahren hergestellte Produkte sowie deren Verwendung zur Herstellung von Vulkanisation.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugten Kautschuke umfassen Naturkautschuke, Polychloroprene, Ethylen/Vinylacetat-Copolymerisate, Polybutadiene, Styrol/Butadien-Copolymerisate, Acrylnitril/Butadien-Copolymerisate und insbesondere deren partiellen Hydrierungsprodukte.

Für das erfindungsgemäße Verfahren besonders bevorzugte Kautschuke sind (partiell) hydrierte Nitrilkautschuke, "Partiell hydriert" bedeutet in diesem Zusammenhang, daß 90 bis 98,5, vorzugsweise 95 bis 98% der hydrierbaren C=C-Doppelbindungen (d. h. in der Regel der vom Butadien stammenden Einheiten) hydriert sind. Der Hydriergrad kann IR-spektroskopisch bestimmt werden.

Die Hydrierung von Nitrilkautschuk ist bekannt; US-PS 37 00 637, DE-OS 25 39 132, 30 46 008, 30 46 251, 32 27 650, 33 29 974, EP-A 1 11 412, FR-PS 25 40 503. Hydrierter Nitrilkautschuk zeichnet sich vor allem durch vergleichsweise hohe Stabilität gegen Oxidation aus.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren geeigneten Kautschuke besitzen in der Regel Mooney-Viskositäten (DIN 53 523, ML 1+4) von 10 bis 150, vorzugsweise von 25 bis 80 ME. Sie sind im wesentlichen frei von Carboxylgruppen, d. h. sie besitzen weniger als 0,8, vorzugsweise weniger als 0,5, insbesondere weniger als 0,3 Gew.-% Carboxylgruppen, jeweils bezogen auf Kautschuk.

Für das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugte Peroxide sind Natriumperoxid, Bariumperoxid, insbesondere Zinkperoxid.

Den Kautschuken setzt man vor der Vulkanisation Vulkanisationshilfsmittel und — je nach Bedarf — Füllstoffe, wie z. B. Ruß, Weichmacher, Alterungsschutzmittel und/oder Verarbeitungshilfsmittel in üblichen Mengen zu.

Die Vulkanisation mit Hilfe von Schwefel oder Schwefelspendern kann nach üblichen Methoden erfolgen. Als Vulkanisationsmittel verwendet man in der Regel 0,2 bis 3,0 Gew.-% Schwefel (im Falle von Schwefelspender berechnet als freiwerdender Schwefel), bezogen auf Kautschuk.

Als Vulkanisationsmittel werden vorzugsweise keine Verbindungen mitverwendet, die nur in Gegenwart von Oxidationsmittel als Vulkanisationsmittel wirksam sind wie z. B. 1,3,5-Trinitrobenzol, m-Dinitrobenzol, Chinone, deren Halogenderivate, Chinonmono- und -diimine, p-Chinonmono- und -dioxim.

Die erfindungsgemäß erhältlichen Vulkanisate sind hervorragende Materialien für Treib- bzw. Zahnriemen, bei denen ihr hohes Rückstellvermögen zur Geltung kommt. Außerdem zeigen sie als Dichtungsmaterialien jeglicher Art ausgezeichnete Eigenschaften.

Die in den nachfolgenden Beispielen genannten Teile sind Gewichtsteile, Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht.

Beispiele

Beispiel 1

	(Teile)	5
HNBR ¹⁾	100	
Weichmacher (aromatischer Polyether)	5	
Ruß N 774	65	
Stearinsäure	1	
Octyliertes Diphenylamin	1,5	10
Zinksalz des Mercaptobenzimidazols	2	
Etherthioether (Weichmacher)	5	
	<hr/> 179,5	
¹⁾ Hydriertes Acrylnitril/Butadien-Copolymerisat mit einem Acrylnitrilgehalt von 34%, einem Hydrierungsgrad von 96%, bezogen auf C=C-Doppelbindungen, und einer Mooney-Viskosität (ML 1 + 4) von 70 ME		15

Die obengenannten Komponenten wurden auf einem Knetter gemischt (= Batch I). 20

	A	B	
Batch I	179,5	179,5	25
Schwefel	0,2	0,2	
Zinkoxid	5	—	
Zinkperoxid	—	5	
TMTD ²⁾	1,4	1,4	
TETD ³⁾ (75%ig in EVA)	2,25	2,25	30
Dithiodicaproductam (80%ig in EVA)	2,2	2,2	
Mooney (ML 1 + 4)	105 ME	100 ME	
²⁾ Tetramethylthiuramdisulfid			
³⁾ Tetramethylthiuramdisulfid			35

Man vulkanisierte 15 Minuten bei 170°C. Der Druckverformungsrest nach 70 Stunden/100°C betrug 74% (A) und 59% (B). 40

Beispiel 2

	C (Teile)	D	E	F	
Batch I	179,5	179,5	179,5	179,5	45
Schwefel	0,5	0,5	0,5	0,5	
Zinkoxid	5	1,5	0,5	—	
Zinkperoxid	—	3,5	4,5	5	50
TMTD ²⁾	2	2	2	2	
CBS ⁴⁾	0,5	0,5	0,5	0,5	
Mooney (ML 1 + 4) (ME)	113	108	108	105	
⁴⁾ Benzthiazyl-2-cyclohexylsulfenamid					55

Die obigen Mischungen wurden 15 Minuten bei 170°C vulkanisiert und 7 Stunden bei 150°C getempert. Die erhaltenen Produkte wiesen folgende Eigenschaften auf: 60

	C	D	E	F	
5	Druckverformungsrest (%)				
	nach 70 Stunden/100°C	52	32	31	32
	nach 70 Stunden/125°C	78	57	59	59
10	Spannungsrelaxation ((%))				
	(DIN 53 537/125°C)				
	nach 24 Stunden	35	24	23	25
	72 Stunden	49	40	37	40
	168 Stunden	62	51	48	52

Beispiel 3

15		G (Teile)	H	I	K
20	HNBR	90	90	100	100
	Polycyclooctadien ⁵⁾	10	10	—	—
	Ruß N 550	45	45	45	45
	Schwefel	0,5	0,5	0,5	0,5
	Zinkoxid	5	—	5	—
25	Zinkperoxid	—	5	—	5
	Stearinsäure	1	1	1	1
	Styrolisiertes Diphenylamin	1,5	1,5	1,5	1,5
	Zinksalz des Mercaptobenzimidazols	2	2	2	2
	Etherthioether	5	5	5	5
30	TMTD ²⁾	2	2	2	2
	CBS ⁴⁾	0,5	0,5	0,5	0,5
	Mooney (ML 1 + 4) (ME)	87	82	94	91

⁵⁾ trans-Gehalt 80%, Viskosität einer 0,1%igen Lösung in Toluol (0,4 mm-Kapillare/25°C): 120 ml/g

Die Vulkanisation erfolgte 15 Minuten bei 170°C.

40		G	H	I	K
	Druckverformungsrest (%)				
	nach 70 Stunden/25°C	18	13	13	10
	nach 70 Stunden/100°C	68	51	67	53
45	Flexometer-Test ⁶⁾ bei 100°C				
	$\Delta T(^{\circ}\text{C})$ bei 100°C		34	37	30
	Fließen (%)		1,3	7,1	1,7
	bleibende Verformung (%)		3,9	9,0	3,5
50	⁶⁾ im Flexometer nach DIN 53 533, Mittelspannung 1 MPa, Hub 4,45 mm, Frequenz 30 Hz, Laufzeit 25 Minuten				

OS 37 36 090

Beispiel 4 (Reifenlaufflächen-Mischung)

	L (Teile)	M	N	O	
SBR 1 ⁷⁾	—	—	103	103	5
SBR 2 ⁸⁾	100	100	—	—	
BR ⁹⁾	—	—	25	25	
Ruß N 339	70	70	70	70	10
Mineralöl	40	40	2,5	2,5	
Schwefel	1,8	1,8	1,8	1,8	
Stearinsäure	1	1	1	1	
N-Isopropyl-N-phenyl-p-phenylendiamin	1,5	1,5	1,5	1,5	
Zinkoxid	5	—	5	—	15
Zinkperoxid	—	5	—	5	
CBS ¹⁾	1,5	1,5	1,5	1,5	
TMTM ¹⁰⁾	—	—	0,2	0,2	
⁷⁾ Styrol/Butadien-Copolymerisat mit 23,5% Styrolgehalt, mit 27,5% Öl gestreckt, Mooney (ML 1 + 4): 49 ME ⁸⁾ wie 7), nicht ölgestreckt, 50 ME ⁹⁾ Polybutadien (96% cis-Gehalt), Mooney (ML 1 + 4): 47 ME ¹⁰⁾ Tetramethylethylenbis(2-methyl-2-thioharnstoff)					

Die Vulkanisation erfolgte 15 Minuten bei 170°C (Normring I). Man erhielt folgende Ergebnisse: 25

	L	M	N	O	
Druckverformungsrest (%) nach 70 Stunden/25°C	12,9	8,8	9,9	9,3	30
Flexometer-Test ⁶⁾ bei 80°C					
ΔT(°C)	51	36,4	28,3	26,2	
Fließen (%)	13,5	10,2	3,4	3,6	35
bleibende Verformung (%)	19,8	15,6	5,5	5,5	

Beispiel 5

	P (Vergleich)	Q	R	
NBR ¹¹⁾	100	100	100	40
Aromatischer Polyether	5	5	5	45
Schwefel	0,3	0,3	0,3	
Zinkoxid	4	—	0,5	
Zinkperoxid	—	5,2	4,5	
Ruß	55	55	55	
Stearinsäure	0,7	0,7	0,7	50
Zinksalz des 4- bzw. 5-Methylmercaptobenzimidazols	2,5	2,5	2,5	
Styrolisiertes Diphenylamin	1	1	1	
Poly-2,2,4-trimethyl-1,2-dihydrochinolin	1	1	1	
TMTD ¹⁾	1,5	1,5	1,5	55
TETD ³⁾	1,5	1,5	1,5	
Dibenzthiazyldisulfid	2	2	2	
N-Cyclohexylthiophthalimid	0,2	0,2	0,2	
Mooney (ML 1 + 4) (ME)	63	60	60	60
¹¹⁾ Acrylnitril/Butadien-Copolymerisat mit einem Acrylnitrilgehalt von 28% und einer Mooney-Plastizität (ML 1 + 4) von 45 ME				

Die Mischungen wurden 15 Minuten bei 170°C vulkanisiert und 2 Stunden bei 150°C getempert. Man erhielt folgende Eigenschaften: 65

	P	Q	R
5			
	Druckverformungsrest (%)		
	nach 168 Stunden/100° C	36,4	35,0
	Flexometer-Test ¹²⁾ bei 100° C		
	$\Delta T(^{\circ}\text{C})$	43,1	42,3
	Fließen (%)	0,5	0,25
10	bleibende Verformung (%)	2,8	2,8
	¹²⁾ im Flexometer nach DIN 53 533, Mittelspannung 1 MPa, Hub 5,71 mm, Frequenz 30 Hz, Laufzeit 25 Minuten		

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung vulkanisierbarer Kautschukmassen durch Mischen von Kautschuk und Zusätzen, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Kautschuk neben Schwefel und/oder Schwefelspender 0,1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf Kautschuk, Peroxid mindestens eines Metalls aus den Gruppen Ia, Ib, IIa, IIb des Periodensystems der Elemente zumischt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wonach 1 bis 5 Gew.-% Peroxid zumischt.
3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, wonach das Peroxid Zinkperoxid ist.
4. Nach Verfahren gemäß Ansprüchen 1 bis 3 erhältliche Kautschukmassen.
5. Verwendung der Kautschukmassen nach Anspruch 4 zur Herstellung von Vulkanisaten.